

其结构为: 15-epi-uvariamicin-I, 17-epi-uvariamicin-II, 19-epi-uvariamicin-III。

参考文献

- [1] Hisham A, Pieters L A C, Claeys M *et al.* Uvariamicin-I, II and III: three novel acetogemins from uvaria narum. *Tetrahedron Letters*, 1990, 31(32): 4649—4652.
- [2] Jossang A, Dubaele B, Cave A. Annomontacin: une nouvelle acetogenine r-lactone-monotetrahydro-furannique cytotoxiquede lannonna montana. *J Nat prod*, 1991, 54(4): 967—971.

* * * * *

云南植物研究 1995; 17 (2): 226—230

Acta Botanica Yunnanica

云南“草蔻”的挥发油成分

何仁远¹ 孟 芹¹ 范亚刚¹ 喻学俭² 丁靖垵²

(¹ 云南省药品检验所, 昆明 650011)

(² 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 650204)

THE VOLATILE OIL CONSTITUENTS OF "CAOKOU" FROM YUNNAN

HE Ren-Yuan¹, MENG Qin¹, FAN Ya-Gang¹, YU Xue-Jian²,
DING Jing-Kai²

(¹ Yunnan Institute of Drug Control, Kunming 650011)

(² Laboratory Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

关键词 云南草蔻, 挥发油, 气相色谱-质谱-计算机

Key words *Alpinia blepharocalyx*, Volatile oil, GC / MS / DC

草豆蔻为较常用中药, 具有燥湿健脾, 温胃止呕的功能。用于寒湿内阻, 脘腹胀满冷痛, 嗳气呃逆, 不思饮食。《中国药典》1990年版收载的草豆蔻为 (*Alpinia katsumadai* Hayata.) 1种^[1], 《云南省中药材标准》滇 WS2-2-92 收载原植物为云南草蔻 (*A. blepharocalyx* K. Schum.)、光叶云南草蔻 (*A. blepharocalyx* K. Schum. var. *glabrior*) (Hand. -Mazz.) T. L. Wu) 和宽唇山姜 (*A. platychilus* K. Schum in Engl) 3种, 而实际云南省区域性习用“草蔻”, 分布较广, 根据我们的调查和鉴定, 为姜科山姜属多种植物的种子团, 性状差异大, 药材商品混乱。为了探讨同属植物中化学成分的异同, 寻找内在规律, 以期提供能否作为药用的依据。文献曾报道云南草豆蔻 (混装商品)、箭杆风、华山姜和草豆蔻种子的挥发油部分成分^[2, 3]。本文报道云南草蔻 (*Alpinia blepharocalyx* K. Schum), 光叶云南草蔻 (*Alpinia blepharocalyx* K. Schum var. *glabrior* [Hand. -Mazz.] T.L.Wu), 宽唇山姜 (*A. Platychilus* K. Schum in Engl.), 绿苞山姜 (*A. bracteata* Koxb), 箭杆风 (*A. stachyoides* Harce), 华山姜 (*A. chinesis* [Retr] Kosc) 等6种挥发油的比重、折光率和化学成分的分析研究结果。

实验部分

- 1.样品名称、产地 6 个样品名称、产地见表 1。
- 2.挥发油提取及物理常数分析 取 6 种干燥的种子团，按中国药典（1990 版一部）附录挥发油测定项下方法^{〔1〕}，分别提取挥发油，无水硫酸钠干燥，备用。其物理常数分析见表 1。
- 3.气相色谱和气-质联用分析 气相色谱条件：日本岛津 GC-9A 气相色谱仪。C-R3A 微机定量。色谱柱 DB-5 石英弹性毛细管柱，长 30 m，内径 0.25mm，柱温 80—200℃，3℃ / min，程序升温，进样器温度 230℃，载气 N，柱前压力 2kg / cm，分流比 1 / 50，进样量 0.2 μL。

表 1 云南“草蔻”挥发油物理常数
Table 1 Physical constans of volatile oil of "Caokoll" in Yunnan

学名		产地	颜色	相对密度 d ₂₀ ²⁰	折光率 D _D ²⁰	含量 %
云南草蔻	A. blepharocalyx	西双版纳	淡黄色澄清液体	0.9150	1.4935	0.36
光叶云南草蔻	A. blepharocalyx K. Schum. var. glabrior	马关县	淡黄色澄清液体	0.9101	1.4875	0.31
宽唇山姜	A. platychilus	盈江县	微黄色澄清液体	0.9032	1.4905	0.64
绿苞山姜	A. bracteata	瑞丽县	淡黄色澄清液体	0.9191	1.4860	0.25
箭秆风	A. stachyoides	马关县	淡黄色澄清液体	0.9008	1.4873	1.25
华山姜	A. chinensis	马关县	微黄色澄清液体	0.8903	1.4870	0.30

表 2 云南草蔻挥发油的化学成分比较
Table 2 A comparison of chemical constituents of volatile oil from "Caokou" in Yunnan

编号	分子 量	化合物学名	云南 草蔻	光叶 云南 草蔻	宽唇 山姜	绿苞 山姜	箭秆 风	华山 姜
1	116	3-甲基-2-己醇(3-methyl-2-hexanol)						0.16
2	136	α-蒎烯(α-pinene)	0.03				0.07	0.53
3	130	乙酰乙酸乙酯(ethyl acetoacetate)			0.07			
4	136	莰烯(camphene)						0.08
5	106	苯甲醛(benzaldehyde)		0.06			0.04	0.01
6	126	6-甲基-5-庚烯-2-酮(6-methyl-5-hepten-2-one)		0.12	0.10			
7	136	β-蒎烯(β-pinene)					1.56	5.83
8	136	月桂烯(myrcene)	0.05				0.10	8.38
9	148	2-羟基-3-甲基戊酸甲酯(methyl 2-hydroxy-3-methyl valerate)						0.76
10	104	2-羟基丙酸甲酯(methyl 2-hydroxy propionate)				0.13		
11	128	辛醛(octanal)		0.07				0.77
12	136	α-水芹烯(α-phellandrene)		0.02			0.01	0.18
13	136	α-松油烯(α-terpinene)						0.02
14	134	对-聚伞花素(p-cymene)	0.02		0.02		0.02	0.06
15	136	柠檬烯(limonene)	0.08				0.06	1.52
16	136	枞油烯(sylvestrene)		0.01				
17	136	β-水芹烯(β-phellandrene)						1.36
18	154	1,8-桉叶素(1,8-cineol)	0.2	0.18	0.16		0.06	0.18
19	120	苯乙醛(phenylacetaldehyde)		0.03				
20	136	反-β-罗勒烯(t-β-ocimene)			0.03		0.05	0.39

续表 2

编号	分子 量	化合物学名	云南 草蔻	光叶 云南 草蔻	宽唇 山姜	绿苞 山姜	箭杆 风	华山 姜
21	108	邻甲酚(o-cresol)			0.04			
22	130	辛醇(octanol)		0.12				
23	136	Δ^4 -蒎烯(Δ^4 -carene)						0.05
24	170	顺-氧化芳樟醇(c-linalooloxide)	0.09	0.11	0.11		0.03	
25	136	异松油烯(terpinolene)						0.02
26	170	反-氧化芳樟醇(t-linalooloxide)	0.10	0.05	0.09		0.03	
27	154	芳樟醇(linalool)	5.45	5.05	0.51	0.18	2.17	48.0
28	170	丁酸-3-己烯酯(3-hexenyl butyrate)					0.10	
29	124	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮(6-methyl-3,5-heptadien-2-one)					0.05	
30	150	苏子油烯(perillen)	0.21	0.05	0.04		0.03	
31	154	小茴香醇(fenchyl alcohol)	0.06					0.13
32	152	樟脑(camphor)	0.38	0.10	0.04			0.47
33	152	松香芹醇(pinocarveol)					0.07	
34	150	乙酸苄酯(benzyl acetate)					0.02	
35	154	薄荷酮(menthone)		0.06	0.08			
36	134	苯丙醛(benzene propanal)						0.30
37	154	龙脑(borneol)	0.21	0.16	0.10		0.02	0.45
38	152	异松樟酮(isopinocampnone)	0.06					
39	154	松油烯-4-醇(terpinen-4-ol)	0.16	0.27	0.03		0.04	0.47
40	154	α -松油醇(α -terpineol)	0.97	0.22	0.22		0.25	0.61
41	152	桃金娘烯醇(myrtenol)	0.12				0.14	
42	156	癸醛(decanal)		0.30				2.31
43	172	乙酸辛酯(octanyl acetate)		0.04		0.37	0.03	
44	156	香茅醇(citronellol)		1.27	0.29		0.05	1.17
45	154	橙花醛(neral)		0.28	0.12		0.03	0.12
46	148	4-苯基-丁酮-2(4-phenyl-butan-2-one)		0.07				0.05
47	154	香叶醇(geraniol)	0.83		4.10	0.14	4.26	2.37
48	186	乙酸壬酯(nonanyl acetate)	0.11					
49	154	1-十一碳烯(1-undecene)				0.61		
50	156	环癸醇(cyclodecene)						0.98
51	152	胡薄荷酮(pulegone)		2.12				
52	156	2-癸烯-1-醇(2-decenol)	0.34			0.37		
53	152	香叶醛(geranial)		1.42	0.47		0.11	
54	164	1-癸醇(1-decanol)						3.29
55	196	乙酸龙脑酯(bornyl acetate)	0.04		0.03			0.09
56	152	顺-乙酸香桉醇酯(c-sabinyl acetate)	0.09					
57	150	百里香酚(thymol)			0.09			
58	152	反-乙酸香桉醇酯(t-sabinyl acetate)	0.27					
59	182	香叶酸甲酯(methyl geranate)		3.64	0.11		0.28	0.05
60	198	乙酸香茅酯(citronellyl acetate)	0.08	0.08	0.07		0.02	0.05
61	146	4-苯基-3-丁烯-2-酮(4-phenyl-3-buten-2-one)		0.07				
62	196	乙酸橙花酯(neryl caetate)					0.02	

续表 2

编号	分子 量	化合物学名	云南 草蔻	光叶 云南 草蔻	宽唇 山姜	绿苞 山姜	箭杆 风	华山 姜
63	178	乙酸苯丙酯(phenylpropyl acetate)					0.52	0.13
64	204	α -橙椒烯(α -cubebene)			0.17			
65	204	α -胡椒烯(α -copaene)	0.73	2.02	1.02		1.14	
66	196	乙酸香叶酯(geranyl acetate)	3.86		0.70		8.96	0.53
67	136	乙酸二氢葛缕醇酯(dihydrocarveyl acetate)	0.21					
68	162	桂酸甲酯(methyl cinnamate)					0.19	
69	172	癸酸(decanoic acid)						0.64
70	200	乙酸癸酯(decyl acetate)		0.28			0.03	
71	204	β -丁香烯(caryophyllene)	1.98	3.24	8.78	41.7	0.65	1.25
72	204	反-丁香烯(t-caryophyllene)			0.49			
73	204	α -香柠檬烯(α -bergamotene)	0.84		1.12			
74	204	β -橙椒烯(β -cubebene)					0.04	
75	176	乙酸桂酯(cinnamyl acetate)					1.01	
76	204	芳萼烯(aronadendrene)	1.45					
77	194	香叶基丙酮(geranyl acetone)			1.67		0.29	
78	204	顺- β -金合欢烯(c- β -farnesene)			0.64			
79	166	环十二醇(cyclodecanol)						1.05
80	204	蛇麻烯(humulene)	0.81	23.5	1.46	4.50	2.86	1.58
81	204	别芳萼烯(alloaronadendrene)		0.19	0.50		0.15	
82	204	β -恰米烯(β -chamigrene)					0.35	
83	202	姜黄烯(a-curcumene)			0.37			
84	204	γ -木罗烯(γ -muurolene)		0.18				
85	204	β -芹子烯(β -selinene)		0.34	0.61			
86	204	γ -古芸烯(γ -gurjunene)			0.69			
87	204	β -愈创烯(β -guaiene)		0.35				
88	204	α -金合欢烯(α -farnesene)			0.87		0.05	
89	204	β -甜没药烯(β -bisabolene)		0.22		2.50		
90	204	γ -杜松烯(γ -cadinene)	18.7	0.11	1.71		0.05	
91	204	δ -杜松烯(δ -cadinene)	3.08	2.18	1.06	1.11	0.23	0.13
92	204	α -古芸烯(α -gurjunene)			0.38			
93	222	橙花叔醇(nerolidol)	1.98	2.11	3.03	0.85	1.24	0.35
94	218	榧素(denorolasin)		0.44				
95	222	愈创醇(guaiol)					0.21	
96	204	肉桂酸异丁酯(isobutyl cinnamate)		0.26				
97	222	δ -杜松醇(δ -cadinol)	1.16	0.27				
98	222	白千层醇(viridiflorol)				1.71		
99	222	布勒醇(bulnesol)					0.19	
100	220	檀香醇(santalol)	1.25			3.14		
101	222	桧脑(juniper camphor)	0.51					
102	222	金合欢醇(farnesol)	0.66	29.2	55.6	3.13	62.2	0.09
103	220	金合欢醛(farnesal)		7.89			0.11	0.12
104	228	肉豆蔻酸(myristic acid)						0.06

续表 2

编号	分子 量	化合物学名	云南 草蔻	光叶 云南 草蔻	宽唇 山姜	绿苞 山姜	箭杆 风	华山 姜
105	262	乙酸檀香酯(santalyl acetate)				1.32		
106	264	乙酸金合欢酯(farnesyl acetate)	0.17	2.39	5.61	1.01	7.81	
107	278	邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate)					0.05	
108	256	棕榈酸(palmitic acid)	0.76	0.50		4.06	0.14	0.18
109	296	二十一烷(heneicosane)						0.20
110	280	亚油酸(linoleic acid)				3.48		

气相色谱-质谱条件：美国 Finnigan 4510 型 GC/MS/DC 联用仪。气相条件同 GC-9A，分离器温度 220℃。质谱条件，离子源 EI，温度 175℃，电子能量 70eV，倍增电压 1300V，灯丝电流 0.25mA，扫描周期 1S，数据处理使用 INCOS 系统，各分离组首先通过 NIH/EPA/MSDS 计算机谱库（美国国家标准局 NBSLIBRARY 谱库）进行检索，并参考文献[4,5]对其质谱加以确认，共鉴定了 110 个化合物。各化合物在挥发油中的百分含量用数据处理机峰面积归一化法测得。结果见表 2。

4. 小结与讨论

(1) 6 种挥发油的相对密度、折光率基本接近。

(2) 从气相色谱-质谱分析的结果，6 种山姜属植物种子团挥发油中共鉴定 110 个化合物，从中看出它们的化学成分存在着一定的异同（表 2）

云南草蔻、光叶云南草蔻和宽唇山姜的主要成分是 1，8-桉叶素、芳樟醇、樟脑、 α -松油醇、 β -丁香烯、蛇麻烯、 γ -杜松烯、 δ -杜松烯、橙花叔醇和金合欢醇等，可作为“滇草豆蔻”供药用依据之一。箭杆风和华山姜的主要成分与文献报道基本一致。绿苞山姜的挥发油化学成分存在着明显区别，主要含 β -丁香烯 41.71%，蛇麻烯 4.5%， β -甜没药烯 2.50%，檀香醇 3.14%，金合欢醇 3.13%，乙酸金合欢酯 1.01%，棕榈酸 4.06%，亚油酸 3.48%。

致谢 中科院昆明植物研究所童绍全副研究员鉴定植物标本。

参 考 文 献

[1] 中华人民共和国卫生部药典委员会编. 中华人民共和国药典, 1990年版一部. 北京: 人民卫生出版社, 1990. 214.

[2] 贾敏如, 卫莹芳, 马逾英等. 四川乐山地区药用“土砂仁”的研究——II. 挥发油成分的气相色谱-质谱分析. 中药通报, 1987, 12(2): 36—38.

[3] Saik Y, Ishikawa Y, Uchida M *et al.* Essential oil from Chinese drgu “caodoukou”, the Seeds of *Alpinia katsumadai*. *Phytochemistry*. 1978. 17:808—809.

[4] Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Washington: U S Government Printing Office, 1978. Vol. 1—2.

[5] Stenhagen E, Abrrahamsson S, Mclatterty F W. Registry of Mass Spectral Data. Wiley-Interscience Publication, 1974, Vol. 1—2.

香港新记载的三种蕨类植物

苏美灵

(香港浸会学院生物系, 香港九龙窝打老道 224 号)

NEW RECORDS OF FERNS IN HONG KONG

SU Mei-Ling(M.L.So)

(Biology Department, Hong Kong Baptist College, 224 Waterloo Road Hong Kong)

关键词 中华刺蕨, 细口团扇蕨, 南洋假脉蕨, 新记载

Key words *Egenolfia sinensis*, *Sphaerocionium nitidulum*, *Crepidomonas bipunctatum*, New record

香港虽然只不过是一个面积 1074 km² 的小地方, 但植物种类繁多。本地生的维管束植物已录得 1996 种, 新记录时有发现。香港地势多山, 山区占总面积约四分之三。由于大片郊区早已被指定为郊野公园, 严禁任意采摘, 所在在这 20 年间, 各郊区仍能保持不同的植物种类。新界的大埔坳自然保护区更是一片独特的地方, 因为它是唯一未受战争影响的树林, 林内有多条山溪, 以致在干旱的冬天, 也能保持固定的湿度。

根据香港渔农处所出版的《香港植物名录》蕨类植物有 180 种。H.H.Edie^[1] 只提及 175 种, 但亦特别指出某些种已多年未见过, 可能早已不存在。在过去一年多的实地考察中, 作者只能找到其中的 141 种, 不过却发现了新记载的 3 种蕨类。标本存香港浸会学院生物系标本室内。

中华刺蕨 *Egenolfia sinensis* (Bak.) Maxon

根据 Edie^[1] 记载, 本港只有 *Egenolfia appendiculata* (Willd.) J. Sm., 此种在一些溪石旁阴暗的地方均可以发现, 但仍属于少见的蕨。但中华刺蕨则发现于大埔坳 200 m 高的山溪旁一块巨石下的阴暗处, 并且只有两棵。

Egenolfia sinensis 和 *Bolbitis subcordata* 甚相似, 唯一不同乃后者顶生羽片成一尖长的三角形, 但前者之顶部有 8 对则羽片。(So 93325)

细口团扇蕨 *Sphaerocionium nitidulum* (v.d.B) Iwat.

本种原被分类为 *Trichomanes nitidulum* v.d.B.PL.Jungh. Copeland^[2] 在 1938 年曾对此属进行一次大修正, 将之改为 *Microtrichomanes nitidulum* (v.d.B.) Copel.其后 K. Iwatsuki^[3,4] 在他对膜叶蕨科的分类详细分析 *Microtrichomanes* 内所有种类, 认为此种应属于 *Sphaerocionium*.

本种附生在阴湿的岩石上, 与其它苔藓植物混生。(So 93325 F, So 93131F)

南洋假脉蕨 *Crepidomonas bipunctatum* (Poir.) Copel.

本种是在高 600 m 瀑布旁阴湿岩石上生长, 十分罕见, 在其它同样生境未有发现。(So 94822 F)